

1,3-DIOXOLAN-2-ONE DERIVATIVE AND PREPARATION THEREOF

Patent Number: JP61036276

Publication date: 1986-02-20

Inventor(s): KAWABATA OSAMU; others: 02

Applicant(s): NEOS CO LTD

Requested Patent: JP61036276

Application Number: JP19840158163 19840727

Priority Number(s):

IPC Classification: C07D317/36

EC Classification:

Equivalents: JP1818042C, JP5024916B

Abstract

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (formula II is 4-5C cyclic amino which may have a hetero atom other than N).

EXAMPLE: 4-(Pyrrolidinomethyl)-1,3-dioxolan-2-one.

USE: A solvent, having high dielectric constant, and expected much as reaction solvents, dispersion solvents, organic semiconductors or medium in electric conductors, semiconducting fluid medium, medium for electrically conductive greases, medium for display elements and ink medium, particularly special ink medium for high-speed recording ink jet, etc.

PREPARATION: Glycidol expressed by formula III is reacted with a cyclic secondary amine expressed by formula IV to give a 3-(cyclic amino)-1,2-propanediol expressed by formula V, which is as a raw material refluxed with diethyl carbonate expressed by formula VI in excess of the stoichiometric amount in the presence of a catalyst, e.g. anhydrous K₂CO₃, under stirring and heating to remove ethanol and distil away the formed ethanol to the outside of the system and give the aimed compound expressed by formula I in >=90% yield.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑱ 公開特許公報 (A) 昭61-36276

⑤Int.Cl. ¹ C 07 D 317/36 // C 10 M 133/38 C 10 N 40:16 C 09 D 11/00	識別記号 101	庁内整理番号 8214-4C 2115-4H 8217-4H 6770-4J	④公開 昭和61年(1986)2月20日 審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)
--	-------------	--	---

⑨発明の名称 1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体およびその製造方法

⑩特願 昭59-158163

⑪出願 昭59(1984)7月27日

⑫発明者 河端治 明石市朝霧町1-38-25
 ⑫発明者 谷本文男 京都市上京区中立売通り室町西入ル参丁町471 室町スカイハイツ112号
 ⑫発明者 井上喜晴 大阪市旭区今市2-16-24
 ⑪出願人 株式会社ネオス 神戸市中央区加納町6丁目2番1号
 ⑫代理人 弁理士青山葆 外2名

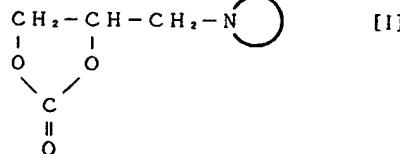
明細書

1. 発明の名称

1, 3-ジオキソラン-2-オン~~ア~~誘導体
およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 [I]:



(式中、-N○は、N以外のヘテロ原子を有することもある炭素数4~5の環状アミノ基を示す)
で表わされる1, 3-ジオキソラン-2-オン~~ア~~誘導体。

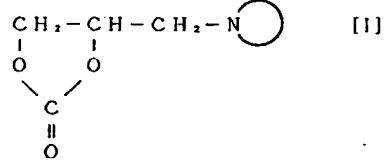
2. 環状アミノ基がピロリジン、ピペリジン、モルホリノ基である第1項記載の誘導体。

3. 一般式 [II]:



(式中、-N○は前記と同意義)で表わされる環

状2級アミンとグリシドールとの反応によって得られる3-(環状アミノ)-1, 2-プロパンジオールおよびジエチルカルボネートから脱エタノール化反応させることを特徴とする、一般式[I]:



(式中、-N○は前記と同意義)で表わされる1, 3-ジオキソラン-2-オンの製造方法。

4. 環状アミンがピロリジン、ピペリジン、モルホリノ基である第3項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は溶媒として有用な誘電率の高い新規な化合物およびその製造方法に関する。

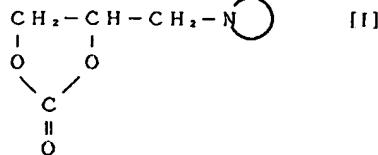
従来の技術および発明が解決しようとする問題点

近年、誘電率の高い溶媒が種々の用途、例えば、反応溶媒、分散溶媒、有機半導体もしくは導電体用媒体、半導性用流体媒体、導電性グリース用媒

体、表示素子用媒体、およびインキ媒体、特に高速記録インキジェット等の特殊インキ用媒体等に対する要望されている。

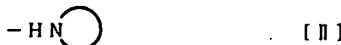
問題点を解決するための手段

本発明はこのような要請に応えてなされたものであって、その要旨は、一般式 [I]：



(式中、 $-\text{N}$ は N 以外のヘテロ原子を含有することもある炭素数 4 ~ 5 の環状アミノ基を示す) で表わされる 1,3-ジオキソラン-2-オンが誘導体およびその製造方法に存する。

上記一般式 [I] で表わされる 1,3-ジオキソラン-2-オンは、一般式：



(式中、 $-\text{N}$ は、前記と同意義) で表わされる環状 2 級アミンとグリシドールとの反応によって

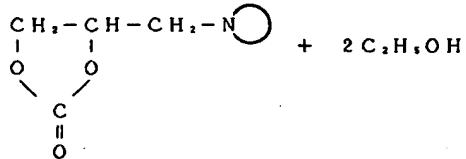
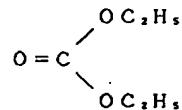
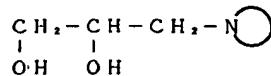
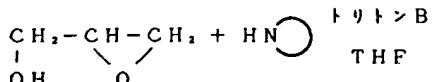
-3-

THF、1,2-ジメトキシエタン、トルエン、ベンゼン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等) 中、無触媒で、あるいは適当な触媒 [例えば、トリトン B (水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム)、カリウム t-ブロトキシド、水素化ナトリウム、金属アミド、ナトリウムエトキシド、トリエチルアミン等] の存在下に反応させることにより容易に得ることができる。

本発明に用いる環状アミンは含窒素複素環化合物であればいずれでもよいが、比較的低い凝固点と高い誘電率を有する化合物を得るために、窒素を一個有する不飽和結合を有さない炭素数 4 ~ 5 の複素環化合物が好ましく、窒素以外に他のヘテロ原子、例えば、酸素、硫黄原子を有していてもよい。特に好ましくは、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等である。

環状カーボネート化剤としては代表的にはジエチルカーボネートであるが、これに限定されるものではなく、例えば求核性のない比較的強いアルカリの存在下でホスゲンを使用することもできる。

得られる 3-(環状アミノ)-1,2-プロパンジオールを原料とし、これにジエチルカーボネートを反応させることによって容易に製造することができる (以下の反応式参照)。



原料となる 3-(環状アミノ)-1,2-プロパンジオールは、グリシドールと所望の環状 2 級アミンを適当な不活性溶媒 (例えば、エーテル、

-4-

3-(環状アミノメチル)-1,2-プロパンジオールとジエチルカーボネートとの脱エタノール化反応は化学量論的に過剰量のジエチルカーボネートを用い (例えば、前者 1 モルに対して後者 1.05 ~ 1.5 モル、好ましくは 1.1 ~ 1.3 モル)、無水炭酸カリウム等を触媒とし、攪拌加熱還流しておこない、生成エタノールを系外に留去すると通常約 90 % 以上の収率で 1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体が得られる。

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例

実施例 1

ピロリジン 1.0 モル (71.12 g) を THF 200 g に溶解させ、トリトン B (水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム 10 % 水溶液) 1 g をさらに加えた溶液に、グリシドール 1.0 モル (74.08 g) を氷水で冷却しながら (約 10 °C 以下) で攪拌下に滴下し、滴下完了後、約 60 °C に加温してさらに 3 時間攪拌を続行して反応を完結させ、少量の酢酸を添加してトリトン B を中和

させた後、蒸留によって3-ヒロリジノ-1,2-ブロバンジオール($110^{\circ}\text{C}/0.4\text{mmHg}$)13.0, 7gを得た。

3-ヒロリジノ-1,2-ブロバンジオール0.9モル(13.0, 7g)にジエチルカーボネート1.1モル(13.0g)および無水炭酸カリウム1gを加え、攪拌下に加熱還流を1時間おこない、生成したエタノールを系外に留去しながら反応を完結させ、蒸留によって $126^{\circ}\text{C}/0.8\text{mmHg}$ の留分157.5gを得た(収率約92%)。生成物のガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルをそれぞれ第1図、第2図および第3図に示す。

ガスクロマトグラフィー条件は以下の通りである:

検出器: FID
カラム: ステンレス製カラム1m
カラム充填材: SE 30
キャリヤーガス: N₂ 0.8 Kg/cm²
インジェクション温度: 250°C

-7-

1モル(13.0g)および無水炭酸カリウム1gを加え、攪拌下に加熱還流を1時間おこない、生成したエタノールを系外に留去しながら反応を完結させ、蒸留によって $138^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$ の留分153.3gを得た(収率約91%)。

生成物のガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルをそれぞれ第4図、第5図および第6図に示す。

ガスクロマトグラフィーおよびNMRの条件は実施例1と同様である。

実施例3

モルホリン1.0モル(8.7, 1.2g)をTHF200gに溶解させ、トリトンB(水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム10%水溶液)1gをさらに加えた溶液に、グリシドール1.0モル(74.08g)を氷水で冷却しながら(約10°C以下)で攪拌下に滴下し、滴下完了後、約60°Cに加温してさらに3時間攪拌を続行して反応を完結させ、少量の酢酸を添加してトリトンBを中和させた後、蒸留によって3-モルホリノ-1,2

展開温度: 190°C

チャート送り速度: 5 mm/分

NMRの条件は以下の通りである:

内部基準: TMS、

試料濃度: 15% CDCl₃溶液

実施例2

ビペリジン1.0モル(8.5, 1.5g)をTHF200gに溶解させ、トリトンB(水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム10%水溶液)1gをさらに加えた溶液に、グリシドール1.0モル(74.08g)を氷水で冷却しながら(約10°C以下)で攪拌下に滴下し、滴下完了後、約60°Cに加温してさらに3時間攪拌を続行して反応を完結させ、少量の酢酸を添加してトリトンBを中和させた後、THFを留去後、ベンゼンにとかし50°C~60°Cに加温した後、再結晶し、3-ビペリジノ-1,2-ブロバンジオール14.5gを得た。

3-ビペリジノ-1,2-ブロバンジオール0.9モル(14.3g)にジエチルカーボネート1.

-8-

-ブロバンジオール($126^{\circ}\text{C}/1.5\text{mmHg}$)15.0gを得た。

3-モルホリノ-1,2-ブロバンジオール0.9モル(14.5g)にジエチルカーボネート1.1モル(13.0g)および無水炭酸カリウム1gを加え、攪拌下に加熱還流を1時間おこない、生成したエタノールを系外に留去しながら反応を完結させ、蒸留によって $158^{\circ}\text{C}/0.9\text{mmHg}$ の留分15.8gを得た(収率約93%)。

生成物のガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルをそれぞれ第7図、第8図および第9図に示す。

ガスクロマトグラフィーの条件は、実施例1と同様である。

NMRの条件は試料濃度を15% CDCl₃とする以外、実施例1と同様である。

実施例1~3で得られた生成物の物性を表-1に示す。

発明の効果

本発明による化合物は誘電率の高い有機溶媒で、各種の反応触媒や反応成分に対する溶解性が良いために反応溶媒として有用なばかりでなく、低融点であるにもかかわらず沸点が高くて広い温度範囲で液状であるため各種の添加剤、可溶化剤、分散溶剤等として広範囲の分野において利用し得るものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図はそれぞれ4-(ビロリジノメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オングのガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルである。

第4図、第5図および第6図はそれぞれ4-(ビペリジノメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オングのガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルである。

第7図、第8図、第9図はそれぞれ4-(モルホリノメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オングのガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトル

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3
屈折率 (n_D^{15})	1.4788	1.4812	1.4829
比重 (15°C)	1.1644	1.11369	1.2378
凝固点 (°C)	-50°C	-42°C	-24°C
沸点 (°C/mmHg)	126°C/0.8mmHg	138°C/1mmHg	155°C/0.9mmHg
誘電率 (1KHz, 25°C)	42.9	35.3	32.9
溶解性 (対水)	不溶	不溶	可溶

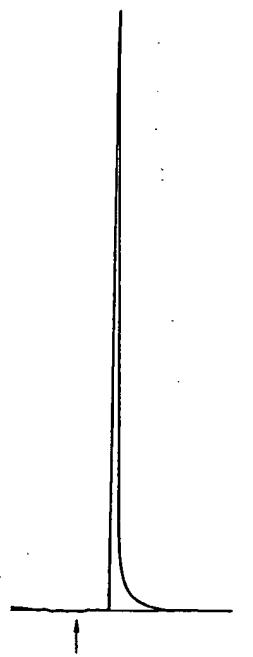
およびNMRスペクトルである。

特許出願人 株式会社 ネオス

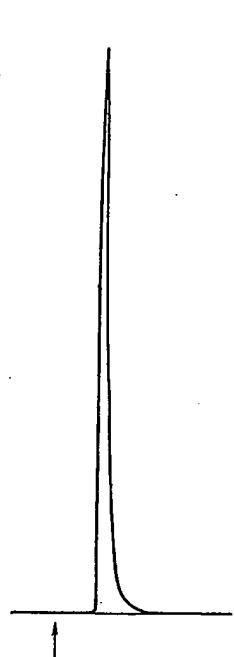
代理 人 弁理士 青山 葵 ほか2名



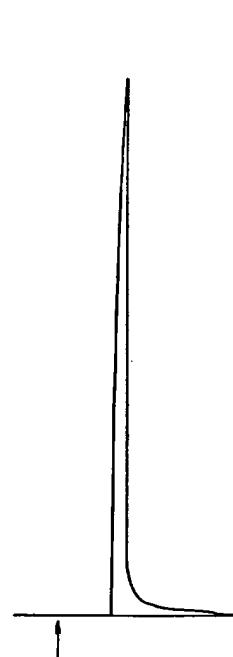
第1図



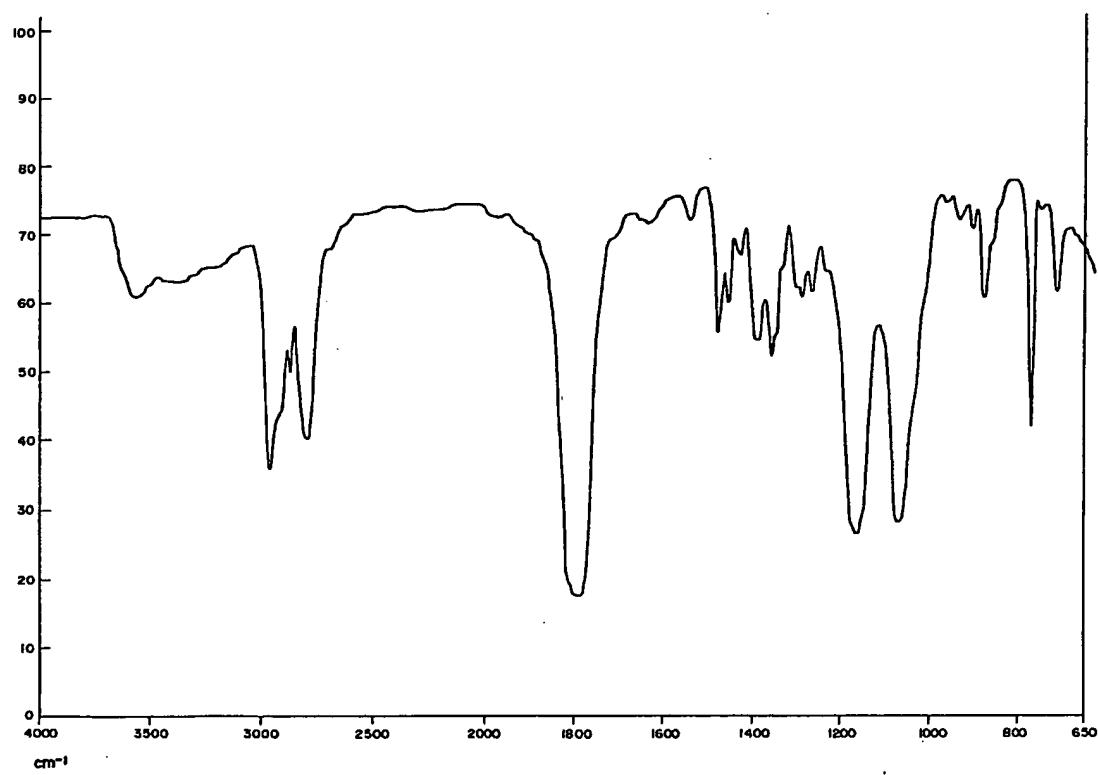
第4図



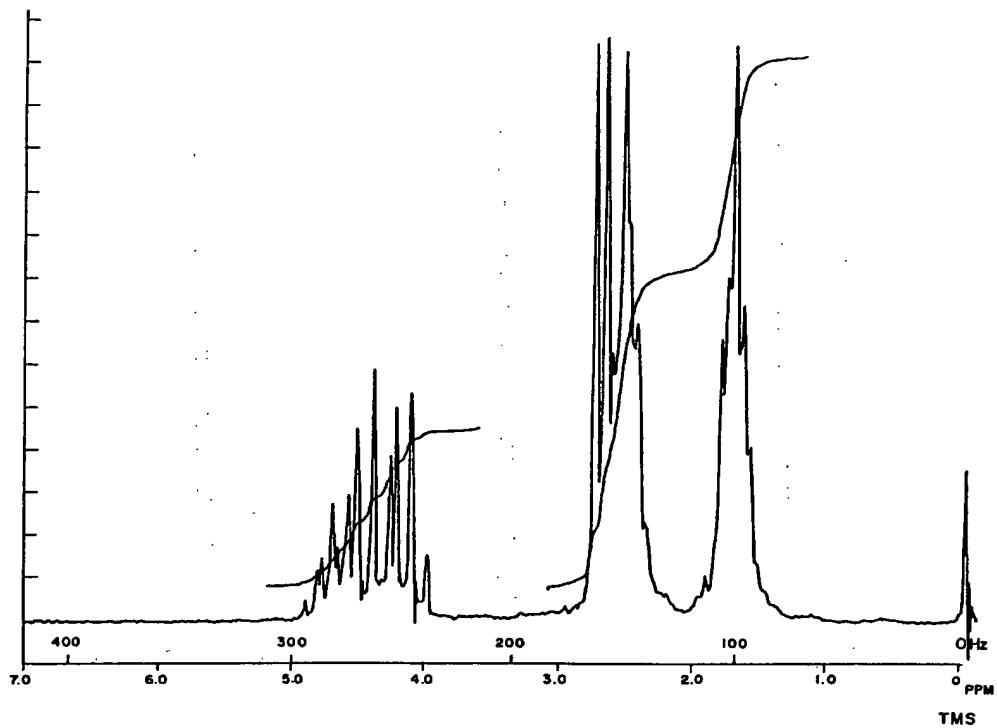
第7図



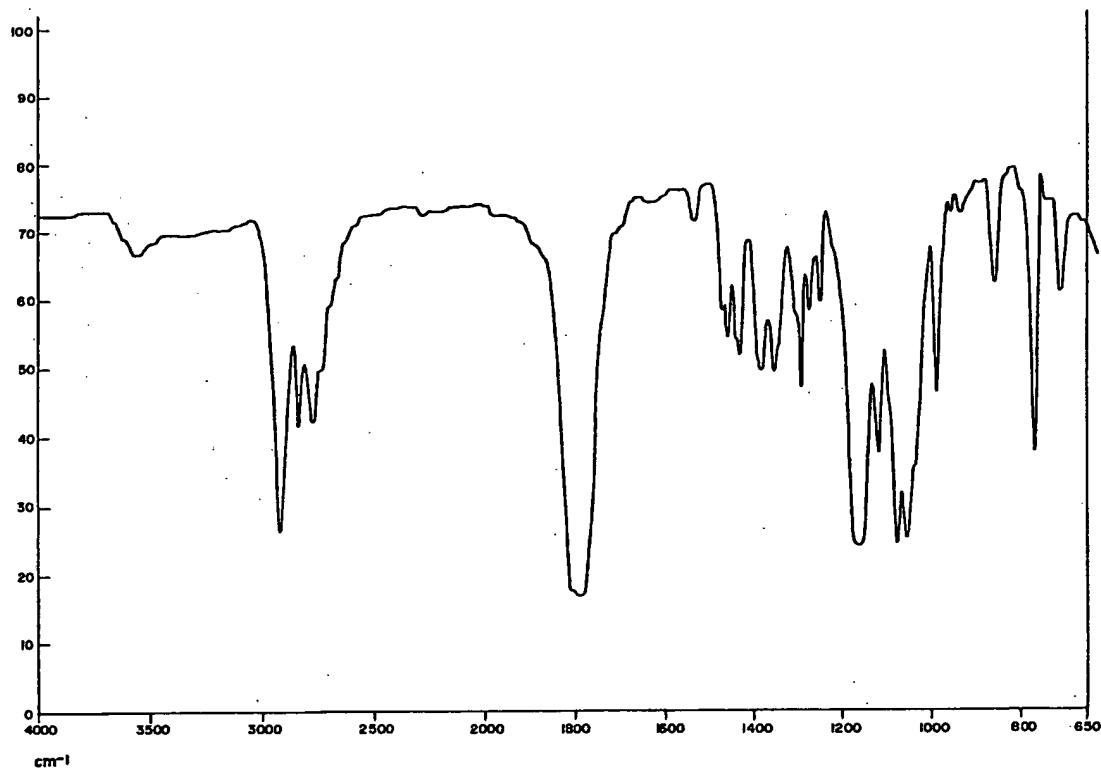
第2図



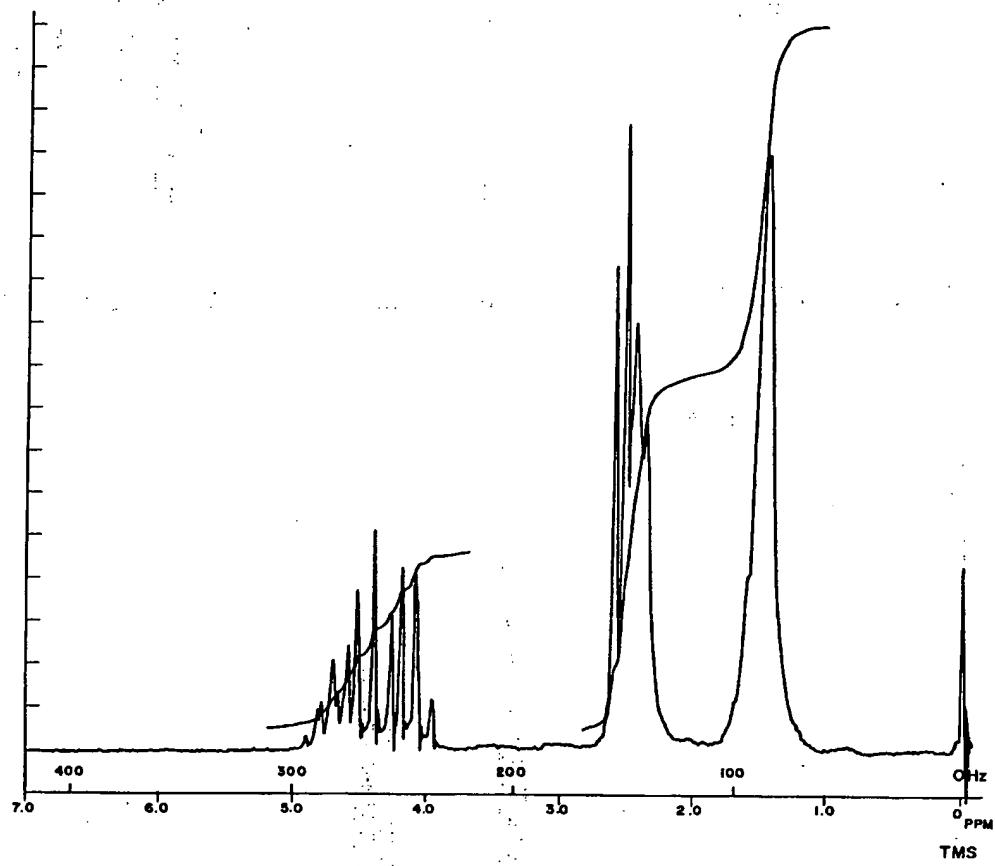
第3図



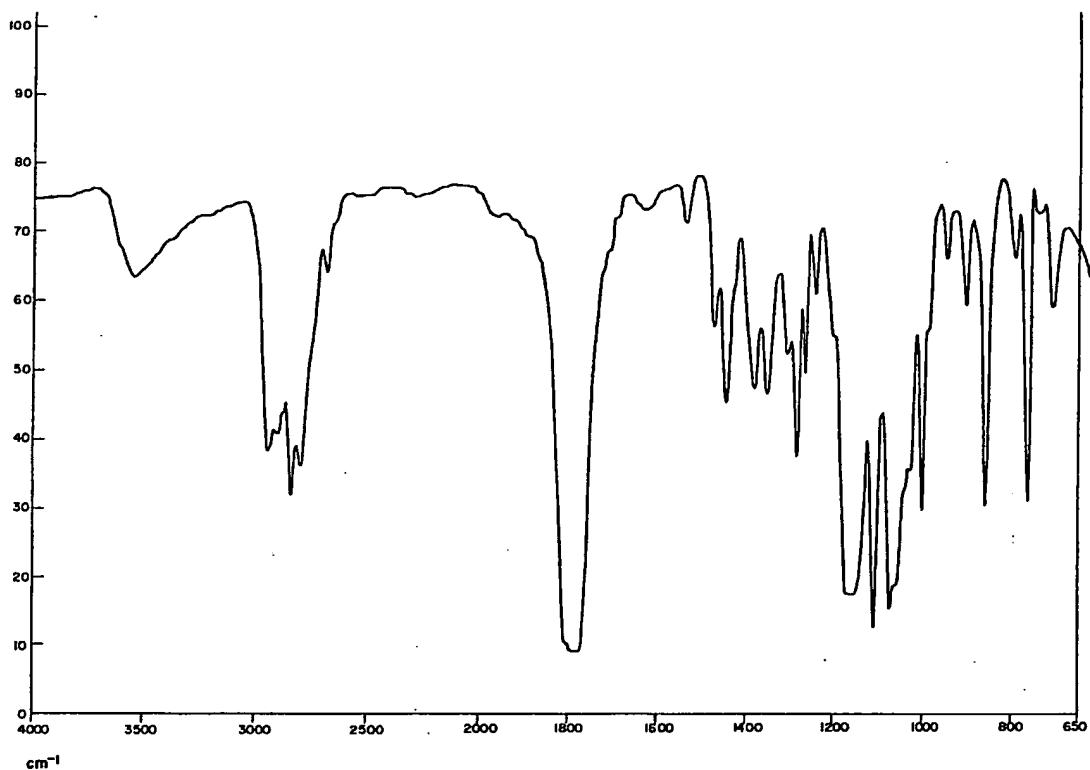
第5図



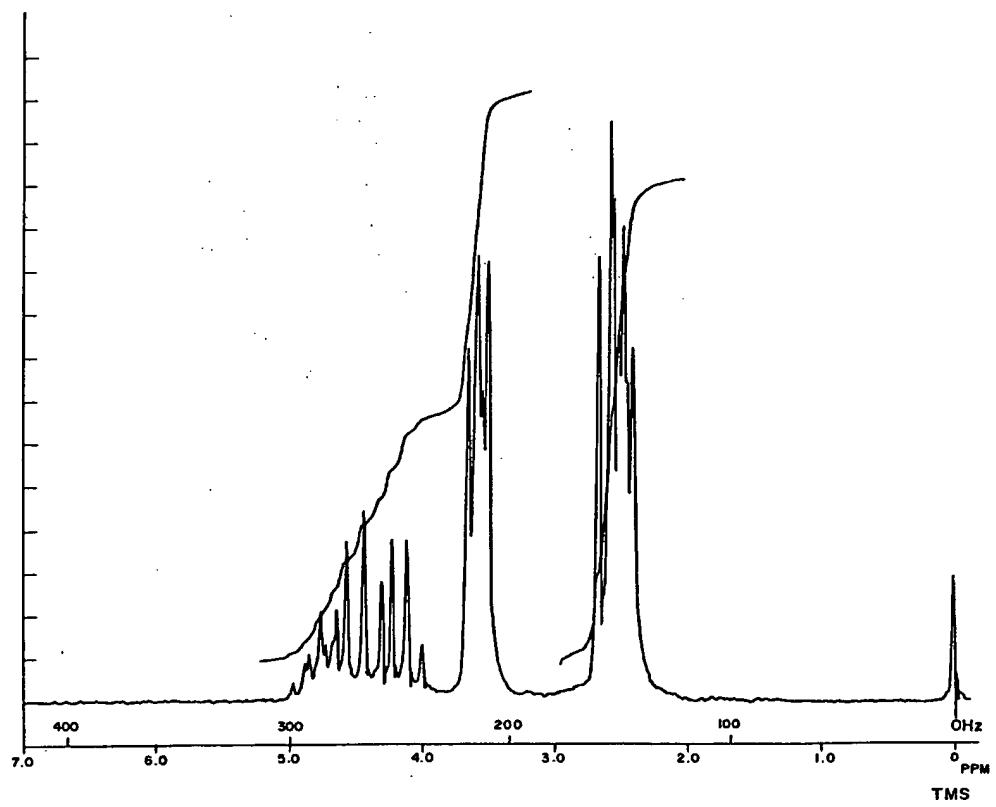
第6図



第8図



第9図



手続補正書(自発)

昭和59年8月30日

特許庁長官 殿 適

1. 事件の表示

昭和59年特許願第 158163 号

2. 発明の名称

1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体および
その製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県神戸市中央区加納町6丁目2番1号

名称 株式会社ネオス

代表者 葛原利勇

4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士(6214)青山葆ほか2名



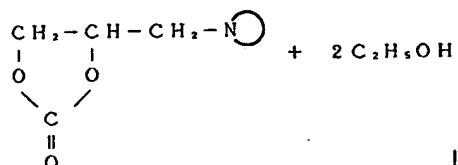
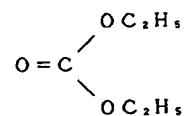
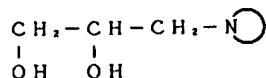
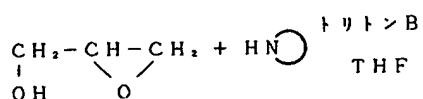
5. 補正命令の日付(自発)

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細説明」の欄



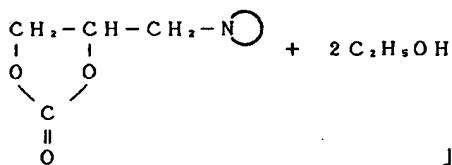
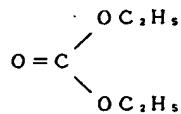
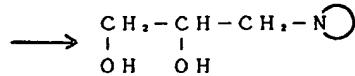
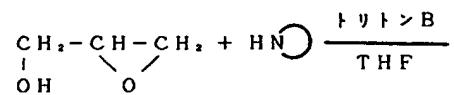
7. 補正の内容

(1) 明細書第4頁の反応式:



とあるを以下の通り訂正する:

-2-



以上